



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 12 235 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 08 J 9/02
C 08 J 9/20
C 08 J 9/34
B 32 B 5/18

⑦① Aktenzeichen: 102 12 235.0
⑦② Anmeldetag: 19. 3. 2002
④③ Offenlegungstag: 2. 10. 2003

DE 102 12 235 A 1

⑦① Anmelder:
Röhm GmbH & Co. KG, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Stein, Peter, Dr., 64319 Pfungstadt, DE; Geyer,
Werner, 64367 Mühlthal, DE; Barthel, Thomas, 64646
Heppenheim, DE; Seibert, Hermann, 67663
Kaiserslautern, DE; Maier, Leonhard, 63110
Rodgau, DE; Jahn, Torsten, 64807 Dieburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Polymethacrylimid-Schaumstoffe mit verringerter Porengröße

⑤⑦ Zusammensetzungen zur Herstellung von Polymethacrylimid-Schaumstoffen mit verringerter Porengröße, Polymethacrylimid-Schaumstoffe, Verfahren zur Herstellung und Anwendung der Schaumstoffe. Durch Einsatz von sehr kleinen Mengen an unlöslichen, festen Additiven kann man die Größe der Porenstruktur steuern.

DE 102 12 235 A 1

DE 102 12 235 A 1

Beschreibung

Anwendungsgebiet der Erfindung

- 5 [0001] Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von Polymethacrylimid-Schaumstoffen mit verringerter Porengröße, Polymethacrylimid-Schaumstoffe, Verfahren zur Herstellung und Anwendung der Schaumstoffe.

Stand der Technik

- 10 [0002] Polymethacrylimid-Schaumstoffe (PMI-Schaumstoffe) sind seit langer Zeit bekannt und finden wegen ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und ihres geringen Gewichts eine breite Anwendung, insbesondere bei der Herstellung von Schichtwerkstoffen, Laminaten, Composites, Schaumstoffverbundkörpern oder Sandwichkonstruktionen. Eine der Hauptanwendungen von PMI-Schaumstoffen liegt im Einsatz von Sandwichkonstruktionen, wo der PMI-Schaumstoff als Kernwerkstoff eingesetzt wird. Sandwichkonstruktionen bestehen aus einem Kernwerkstoff mit niedriger Dichte und Deckschichten, die hohe Zugkräfte aufnehmen können. Die Dichten von Kernwerkstoffen liegen üblicherweise zwischen 30 kg/m³ und 200 kg/m³. Die Deckschichten bestehen beispielsweise aus faserverstärkten Verbundwerkstoffen oder auch aus Aluminiumdeckschichten.
- 15 [0003] Der Vorteil von Sandwichkonstruktionen gegenüber monolithischen (Massivlaminat) Konstruktionen liegt in der Gewichtsersparnis. Dies ist insbesondere für das Transportwesen von Bedeutung, da bekanntlich ein höheres Gewicht auch einen höheren Energieverbrauch bedeutet. Umgekehrt kann die Gewichtsersparnis wieder durch Nutzlast ersetzt werden. Dann wird für die gleiche Energie mehr transportiert.
- 20 [0004] Die Funktion eines Sandwichkerns ist von der Funktion der Anwendung abhängig. So kann der Kern als Distanzhalter und Formgeber zweier Laminatschichten während der Produktion des Bauteils dienen. Die mechanischen Eigenschaften des Schaums sind dann für das fertige Bauteil in diesem Fall nicht von Relevanz. Werden die mechanischen Eigenschaften des Kernwerkstoffs mit in die Konstruktion mit eingerechnet, können die Laminatschichten dementsprechend dünner ausgelegt werden. Dies bedeutet sowohl einen Gewichtsvorteil als auch einen finanziellen Vorteil gegenüber dem Bauteil, welches mit der Maßgabe hergestellt wurde, dass die Laminatschichten alle erforderlichen Kräfte tragen müssen.
- 25 [0005] Es gibt im wesentlichen drei verschiedene Klassen von Kernwerkstoffen. Hierbei ist das Balsaholz zu nennen. Es handelt sich um einen nachwachsenden Rohstoff und besitzt ein vorteilhaftes Brandverhalten, ist allerdings aufgrund der Faserstruktur des Holzes ein anisotroper Werkstoff. Die durchschnittliche Dichte liegt mit ~ 150 kg/m³ relativ hoch, ist jedoch für viele Anwendungen noch ausreichend niedrig. Vertrieben werden derartige Kernwerkstoffe beispielsweise unter dem Markennamen Baltec® von dem Hersteller DIAB.
- 30 [0006] Eine weitere Klasse der Kernwerkstoffe bilden die Wabenstrukturen, sogenannte "honeycomb structures" wie beispielsweise die Nomex®-Waben, die von der Firma HEXCEL und der Firma Euro Composite vertrieben werden. Diese zeichnen sich besonders durch ihre sehr niedrige Dichte aus. Durch die Art des Aufbaus können die Waben in einer Raumrichtung hohe Kräfte aufnehmen und sind den Schäumen für eindimensionale Anwendungen in dieser Hinsicht weit überlegen. Treten jedoch auch Querkräfte auf, dreht sich der Vorteil in einen Nachteil um: senkrecht zu der "stabilen" Richtung sind die Waben weniger belastbar. Ein weiterer Nachteil ist, dass das zur Herstellung des Faserverbundstoffs verwendete Harz in die Wabe hineinlaufen kann und so das Gewicht ungewollt wieder erhöht wird. Dies geht so weit, dass sich im Fall von niederviskosen Harzen die Verwendung von Waben ganz verbietet. Es ist daher nötig, die richtigen Harzsysteme und Verarbeitungsprozesse für Waben zu verwenden. Ein weiteres Problem ist die Bearbeitbarkeit der Waben, die aufwendiger und daher teurer ist, als die Bearbeitung von Schäumen oder Balsaholz. Wabenstrukturen gibt es auch aus Aluminium, die ebenfalls von der Firma HEXCEL vertrieben werden.
- 35 [0007] Als dritte Klasse sind die Polymerhartschäume zu nennen, die in der Regel als Halbzeuge im Handel sind. Sie werden dem Kunden als Tafeln oder auch als ein auf das Endmaß bearbeiteter Kern verkauft. Schäume sind in der Lage Schubkräfte in allen Raumrichtungen zu übertragen. Vorteilhaft ist die leichte Bearbeitbarkeit: man benötigt in der Regel nur Holzbearbeitungswerkzeuge. Ein Eindringen von Harz in den Kernwerkstoff ist wegen der Porenstruktur eher unwahrscheinlich und bei geschlossenenporigen Schäumen schlichtweg nicht möglich. Ein weiterer Vorteil von Schäumen liegt in ihrer thermischen Umformbarkeit.
- 40 [0008] Aus dem vorher Gesagten ergeben sich zwangsläufig die oben genannten technischen Merkmale, die ein Kernwerkstoff trotz einer niedrigen Dichte in ausreichendem Maße besitzen muss. Für die Schäume ist hierbei die Porenstruktur ein entscheidendes Kriterium. Aus theoretischen Überlegungen folgt, dass offenporige Schäume gleicher Dichte eine geringere Stabilität aufweisen als geschlossenenporige. Mit steigender Masse in der Zellwand werden auch die mechanischen Eigenschaften besser. Dies bestätigt auch die Praxis. Es liegt daher auf der Hand, dass Strukturschäume in der Regel einen hohen Grad an Geschlossenporigkeit besitzen.
- 45 [0009] Hartschäume werden mit Ausnahme von PU als Halbzeuge hergestellt. Im Fall der PMI-Schaumstoffe werden die Monomere erst zu einer Tafel polymerisiert. Die schon im Polymerisat enthaltenen Treibmittel führen in einem weiteren Schritt in einem Ofen zur Schäumung. Anschließend muss die Schäumhaut abgeschnitten und die Schaumtafel auf die Verkaufsformate zugeschnitten werden.
- 50 [0010] Im Fall von durch Extrusion hergestellten Schäumen (z. B. PVC Schaum) wird eine Formmasse unter der Zugabe von Treibmitteln in einem Extruder aufgeschmolzen. Sie verlässt diesen beispielsweise durch eine Breitschlitzdüse und schäumt dabei zu einer Schaumtafel auf. Auch hier muss nach dem Entfernen der Schäumhaut ein Zuschneiden auf die nötigen Formate erfolgen. Wie bereits erwähnt, bilden die PU Schäume eine Ausnahme, da hierbei ein Schäumen in eine Form möglich ist.
- 55 [0011] Die Herstellung von Sandwichkonstruktionen war in der Vergangenheit unabhängig von den eingesetzten Deckschichten und Kernwerkstoffen aufwendig, weshalb sich solche Konstruktionen lange Zeit aus Preisgründen nicht richtig durchsetzen konnten. Die Laminierverfahren benötigen unter anderem sogenannte Prepregs, die aus einer Faser-

DE 102 12 235 A 1

matte bestehen, die mit einem anpolymerisierten Harz getränkt sind. Die Viskosität dieser Harze ist in der Regel so hoch, dass kein Abtropfen stattfindet. In den letzten Jahren haben sich neue Verfahren durchgesetzt, die sich insbesondere dadurch auszeichnen, dass ein niederviskoses Harz in ein geschlossenes Werkzeug injiziert wird. Im dem Werkzeug befindet sich der Sandwichkern, der mit dem noch trockenen Fasermaterial belegt ist. Der Vorteil dieser Methoden liegt zu einem in freieren Auswahl von Harzsystem und Fasermaterial und zum anderen in einer besseren Automatisierbarkeit. Daher kann man mit Hilfe dieser Verfahren meist billiger produzieren.

[0012] Zu den oben genannten Verfahren zählen zum Beispiel das RTM (Resin Transfer Molding), RIM (Resin Infusion Molding), SCRIMP (Seeman's Resin Infusion Molding Prozess™), VARI (Vacuum Assisted Resin Infusion). Weitere Einzelheiten sind in "Resin Transfer Molding, SAMPE® Monograph No. 3" (ISBN 0-938994-83-2) nachzulesen.

[0013] Problematisch ist in diesem Fall dass die niederviskosen Harze die offenen Kavitäten der Kernwerkstoffen vollständig ausfüllen, weshalb die im Zusammenhang mit Prepregs oft verwendeten Waben nicht einsetzbar sind. Da die Oberfläche von Polymerschäumen aus angeschnittenen Zellen besteht besitzen auch diese Kavitäten, die zur Gewichtszunahme von Bauteilen führen. Um diese Kavitäten und damit die Gewichtszunahme des Bauteils zu verringern, müssen feinporige Schäume zur Herstellung der Bauteile verwendet werden.

Aufgabe

[0014] Feinporige PMI-Schaumstoffe sind bekannt und werden unter dem Namen Rohacell® von der Röhm GmbH & Co. KG vertrieben. Es ist möglich eine Feinporigkeit durch eine Variation von Treibmitteln zu erreichen. Problematisch ist jedoch, dass die erhaltene Porenstruktur wenig variabel ist und zudem von natürlich vorhandenen Verunreinigungen mit gesteuert wird. Aufgabe der Erfindung war es daher Formulierungen und Herstellungsverfahren für PMI-Schaumstoffe zu finden, die die gleichguten thermomechanischen Eigenschaften haben, wie die bekannten Materialien, und sich darüber hinaus dadurch auszeichnen, dass ihre Porenstruktur in Bezug auf die Größe der Poren einstellbar ist.

Lösung

[0015] Gelöst werden kann die oben genannte Aufgabe durch Schaumstoffe, die mit Hilfe des in der deutschen Patentanmeldung Nr. 101 13 899.7 beschriebenen Verfahrens hergestellt werden. Offengelegt wird dort ganz allgemein eine Möglichkeit, nicht lösliche Additive in nach dem Kammerverfahren hergestellte PMI-Schaumstoffe einzubringen. Die offengelegten Formulierungen bringen jedoch keinen anwendungstechnischen Nutzen.

[0016] Setzt man nur sehr kleine Mengen an unlöslichen, festen Additiven ein, so stellt man überraschenderweise fest, dass die mechanischen Eigenschaften der Schäume erhalten bleiben und eine Steuerung der Porenstruktur möglich wird. Unter einer kleinen Menge versteht man hier eine Menge von kleiner 1 Gew.-%. Dagegen ändert sich die Porenstruktur bei Feststoffgehalten von mehr als 10 Gew.-% nicht mehr wesentlich. Dies kann ausgenutzt werden um die eingangs beschriebene Problematik der Harzaufnahme und der damit verbundenen Gewichtszunahme von Bauteilen zu umgehen. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf eine Keimbildungswirkung der unlöslichen Additive. Durch die Anzahl der Keime kann die Anzahl der sich bildenden Poren während der Schäumung beeinflusst werden, was letztlich die Endgröße der Poren nach der Schäumung festlegt.

[0017] Als keimbildende Stoffe oder Nukleierungsmittel kommen beispielsweise anorganische Salze und Mineralien, die nicht in dem zur Herstellung von PMI-Schaumstoffen nötigen Reaktionsgemisch löslich sind, in Frage. Hierzu zu zählen SiO_2 , ZnS , BPO_4 , NaCl , oder KCl . Ferner können auch nicht lösliche Polymere oder deren Salze verwendet werden. Hierbei ist beispielsweise Ammoniumpolyphosphat zu nennen.

[0018] Da die Anzahl der keimbildenden Teilchen relevant ist, liegt es auf der Hand, dass die Korngröße der eingesetzten Füllstoffe genügend klein sein muss, um bei einer geringen Zugabe von keimbildenden Stoffen die Porengröße steuern zu können.

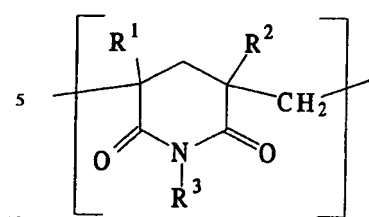
[0019] Die typische Korngröße liegt dabei bei 10 nm bis 100 μm , bevorzugt bei 100 nm bis 30 μm und besonders bevorzugt bei 1 μm bis 10 μm .

[0020] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann neben dem erwähnten Nukleierungsmittel auch weitere Zusätze wie z. B. Flammenschutzmittel enthalten. Neben halogenhaltigen Flammenschutzmitteln, die teilweise Antimonoxide enthalten, können auch phosphorhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Phosphorhaltige Verbindungen sind aufgrund der besseren Recycelbarkeit der Kunststoffe bevorzugt.

[0021] Zu den Phosphorverbindungen gehören unter anderem Phosphane, Phosphanoxide, Phosphoniumverbindungen, Phosphonate, Phosphite und/oder Phosphate. Diese Verbindungen können organischer und/oder anorganischer Natur sein, wobei Derivate dieser Verbindungen, wie beispielsweise Phosphorsäuremonoester, Phosphonsäuremonoester, Phosphorsäurediester, Phosphonsäurediester und Phosphorsäuretriester sowie Polyphosphate umfasst sind. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen sind polymerisierbare Mischungen, die zumindest ein, üblicherweise meist zwei oder mehr Monomere, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylnitril, Treibmittel, mindestens einen Polymerisationsinitiator und ein keimbildenden Zusatz sowie gegebenenfalls Flammenschutzmittel enthalten. Diese Zusammensetzungen werden zu Vorprodukten polymerisiert, aus denen durch Erwärmen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe entstehen.

[0022] Die in Klammern gesetzte Schreibweise soll ein optionales Merkmal kennzeichnen. So bedeutet beispielsweise (Meth)acryl Acryl, Methacryl und Mischungen aus beiden.

[0023] Die aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhältlichen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe weisen wiederkehrende Einheiten auf, die durch Formel (II) darstellbar sind.



(II)

worin

R1 und R2 gleich oder verschiedenen Wasserstoff oder eine Methylgruppe und
R3 Wasserstoff oder ein Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

[0024] Vorzugsweise bilden Einheiten der Struktur (II) mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-% des Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffs.

[0025] Die Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Hartschaumstoffen ist an sich bekannt und beispielsweise in GB-PS 1 078 425, GB-PS 1 045 229, DE-PS 18 17 156 (= US-PS 3 627 711) oder DE-PS 27 26 259 (= US-PS 4 139 685) offenbart. So können sich die Einheiten der Strukturformel (II) unter anderem beim Erhitzen auf 150 bis 250°C aus benachbarten Einheiten der (Meth)acrylsäure und des (Meth)acrylnitrils durch eine cyclisierende Isomerisierungsreaktion bilden (vgl. DE-C 18 17 156, DE-C 27 26 259, EP-B 146 892). Üblicherweise wird zunächst ein Vorprodukt durch Polymerisation der Monomeren in Gegenwart eines Radikalinitiators bei niedrigen Temperaturen, z. B. 30 bis 60°C mit Nacherhitzung auf 60 bis 120°C erzeugt, das dann durch Erhitzen auf ca. 180 bis 250°C durch ein enthaltenes Treibmittel aufgeschäumt wird (siehe EP-B 356 714).

[0026] Hierzu kann beispielsweise zunächst ein Copolymerisat gebildet werden, welches (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylnitril vorzugsweise in einem Molverhältnis zwischen 1 : 4 und 4 : 1 aufweist.

[0027] Darüber hinaus können diese Copolymerisate weitere Monomereinheiten enthalten, die sich beispielsweise aus Estern der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere mit niedrigen Alkoholen mit 1-4 C-Atomen, Styrol, Maleinsäure oder deren Anhydrid, Itakonsäure oder deren Anhydrid, Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid ergeben. Der Anteil der Comonomeren, die sich nicht oder nur sehr schwer cyclisieren lassen, soll 30 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, nicht übersteigen.

[0028] Als weitere Monomere können in ebenfalls bekannter Weise geringe Mengen an Vernetzern, wie z. B. Allylacrylat, Allylmethacrylat, Ethylenglycoldiacrylat oder -dimethacrylat oder mehrwertige Metallsalze der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Magnesium-Methacrylat vorteilhaft verwendet werden. Die Mengenanteile dieser Vernetzer liegen häufig im Bereich von 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an polymerisierbaren Monomeren.

[0029] Des weiteren können Metallsalzzusätze verwendet werden. Hierzu gehören unter anderem die Acrylate oder Methacrylate der Erdalkalimetalle oder des Zinks. Bevorzugt sind Zn-, und Mg-(Meth)acrylat. Als Polymerisationsinitiatoren werden die an sich für die Polymerisation von (Meth)acrylaten üblichen verwandt, beispielsweise Azoverbindungen, wie Azodiisobutyronitril, sowie Peroxide, wie Dibenzoylperoxid oder Dilauroylperoxid, oder auch andere Peroxidverbindungen, wie beispielsweise t-Butylperoxoat oder Perketale, wie auch gegebenenfalls Redoxinitiatoren (vgl. hierzu beispielsweise H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 286 ff, John Wiley & Sons, New York, 1978). Bevorzugt werden die Polymerisationsinitiatoren in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, eingesetzt.

[0030] Günstig kann es auch sein, Polymerisationsinitiatoren mit unterschiedlichen Zerfallseigenschaften bezüglich Zeit und Temperatur zu kombinieren. Gut geeignet ist z. B. die gleichzeitige Verwendung von tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperbenzoat und tert.-Butylper-2-ethylhexanoat oder von tert.-Butylperbenzoat, 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 2,2-Azobisisobutyronitril und Di-tert.-butylperoxid.

[0031] Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise über Varianten der Substanzpolymerisation, wie beispielsweise das sogenannte Kammverfahren, ohne hierauf beschränkt zu sein.

[0032] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der Polymere ist vorzugsweise größer als 10⁶ g/mol, insbesondere größer als 3 × 10⁶ g/mol, ohne dass hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll.

[0033] Zum Aufschäumen des Copolymerisats während der Umwandlung in ein imidgruppenhaltiges Polymer dienen in bekannter Weise Treibmittel, die bei 150 bis 250°C durch Zersetzung oder Verdampfung eine Gasphase bilden. Treibmittel mit Amidstruktur, wie Harnstoff, Monomethyl- oder N,N'-Dimethylharnstoff, Formamid oder Monomethylformamid, setzen beim Zerfall Ammoniak oder Amine frei, die zur zusätzlichen Bildung von Imidgruppen beitragen können. Es können jedoch auch stickstofffreie Treibmittel wie Ameisensäure, Wasser oder einwertige aliphatische Alkohole mit 3 bis 8 C-Atomen, wie 1-Propanol, 2-Propanol, n-Butan-1-ol, n-Butan-2-ol, Isobutan-1-ol, Isobutan-2-ol, tert. Butanol, Pentanole und/oder Hexanole, verwendet werden. Die eingesetzte Treibmittelmenge richtet sich nach der gewünschten Schaumstoffdichte, wobei die Treibmittel im Reaktionsansatz üblicherweise in Mengen von ca. 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, verwendet werden.

[0034] Des weiteren können die Vorprodukte übliche Zusatzstoffe enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Trennmittel, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

[0035] Leitfähige Partikel, die eine elektrostatische Aufladung der Schaumstoffe verhindern, sind eine weitere Klasse von bevorzugten Zusatzstoffen. Hierzu gehören unter anderem Metall- und Rußpartikel, die auch als Fasern vorliegen können, mit einer Größe im Bereich von 10 nm und 10 mm, wie dies in EP 0 356 714 A1 beschrieben ist.

[0036] Darüber hinaus sind Antiabsetzmittel bevorzugte Zusatzstoffe, da diese Stoffe die Zusammensetzungen zur

DE 102 12 235 A 1

Herstellung von Polyacrylimid-Schaumstoffen wirkungsvoll stabilisieren. Hierzu gehören unter anderem Ruße, beispielsweise KB EC-600 JD von Akzo Nobel, und Aerosile, beispielsweise Aerosil 200 von Degussa AG, oder Verdichtungsmittel auf Polymerbasis, wie beispielsweise hochmolekulares Polymethylmethacrylat.

[0037] Ein erfindungsgemäßer Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man eine Mischung bestehend aus

- (A) 20–60 Gew.-% (Meth)acrylnitril,
40–80 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
0–20 Gew.-% weitere vinylisch ungesättigte Monomere,
wobei die Bestandteile der Komponenten (A) 100 Gew.-% ergeben; 10
- (B) 0,5–15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), eines Treibmittels;
- (C) 0,0001–1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), an Nukleierungsmittel.
- (D) 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), eines Polymerisationsinitiators;
- (E) 0–200 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), üblichen Zusatzstoffen zu einer Platte polymerisiert und anschließend diese Polymerisatplatte bei Temperaturen von 150 bis 250°C schäumt. 15

[0038] Erfindungsgemäße Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe können mit Deckschichten versehen werden, um beispielsweise die Festigkeit zu erhöhen. Darüber hinaus sind Schichtwerkstoffe bekannt, die allein durch Wahl des Deckmaterials einen gewissen Flammenschutz bieten. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe kann die Gewichtszunahme, die durch das Füllen der angeschnittenen Poren zustande kommt, deutlich verringert werden. Als Deckschicht kann jedes bekannte flächige Gebilde eingesetzt werden, das bei den zur Herstellung der Verbundstruktur notwendigen Verarbeitungsparametern, wie Druck und Temperatur, stabil ist. Hierzu gehören u. a. beispielsweise Folien und/oder Bleche die Polypropylen, Polyester, Polyether, Polyamid, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, durch Härtung von Reaktionsharzen, wie beispielsweise Epoxidharze (EP-Harze), Methacrylatharze (MA-Harze), ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), Isocyanatharze und Phenacrylatharze (PHA-Harze), Bismaleinimidharze und Phenolharze, erhaltene Kunststoffe, und/oder Metalle, wie beispielsweise Aluminium, enthalten. Bevorzugt können des weiteren Matten oder Bahnen als Deckschicht verwendet werden, die Glasfasern, Kohlefasern und/oder Aramidfasern umfassen, wobei als Deckschicht auch Bahnen eingesetzt werden können, die einen mehrschichtigen Aufbau aufweisen. 20 25

[0039] Diese faserhaltigen Bahnen können unter anderem als Prepregs auf die Schaumstoffe aufgebracht werden. Diese sind mit härtbaren Kunststoffen vorimprägnierten Fasermatten, meist Glasfasermatten oder Glasfilamentgewebe, die durch Warmpressen zu Formteilen oder Halbzeug verarbeitet werden können. Hierzu gehören u. a. sog. GMT und SMC. 30

[0040] Des weiteren sind auch kohlefaserverstärkte Kunststoffe bekannt, die als Deckschichten besonders geeignet sind. 35

[0041] Vorzugsweise liegt die Dicke der Deckschicht im Bereich von 0,1 bis 100 mm, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 10 mm.

[0042] Zur Verbesserung der Haftung kann auch ein Klebstoff eingesetzt werden. Je nach Material der Deckschicht ist dies jedoch nicht notwendig.

[0043] Die erfindungsgemäßen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe können auch nach den bereits erwähnten Verfahren beispielsweise zu einem Sandwich-Bauteil verarbeitet werden, wozu zum Beispiel das RIM (Resin Transfer Molding), RIM (Resin Infusion Molding), SCRIMP (Seeman's Resin Infusion Molding Prozess™) oder auch VARI (Vacuum Assisted Resin. Infusion) zählt. 40

[0044] Besonders vorteilhaft ist im Zusammenhang mit diesen Verfahren, dass eine Gewichtszunahme des Bauteils durch die Verwendung des erfindungsgemäß feinporeigen Schaumstoffs vermieden wird. 45

[0045] Die Harzaufnahme eines Schaumstoffes kann hierzu durch die folgende Methodik bestimmt werden:

In eine PLEXIGLAS®-Scheibe genügender Dicke wird eine beispielsweise rechteckige Kavität bekannten Volumens hineingefräst. Um diese Kavität wird ein Rundprofil in die PLEXIGLAS®-Scheibe hineingefräst, welches mit einer Dichtschnur ausgelegt wird. Über eine Bohrung wird die Kavität mit einer Vakuumpumpe verbunden, über eine zweite Bohrung mit einem Gefäß, welches Pflanzenöl enthält. Beide Zugänge sind mit Hähnen absperrbar. Die Kavität wird mit einer weiteren PLEXIGLAS®-Scheibe der gleichen Dicke geschlossen. Zur Bestimmung der Gesamtkavität wird die leere Kavität gewogen und so das Gewicht der PLEXIGLAS®-Scheibe bestimmt. Anschließend wird die Kavität mit dem Pflanzenöl gefüllt, indem die Kavität erst auf 0,2 bar evakuiert wird und anschließend mit dem Vakuum das Öl bis zur vollständigen Füllung hineingesaugt wird. Danach wird das Gewicht des gefüllten Meßsystems bestimmt. Aus der Gewichtszunahme und der Dichte des Öls kann das Volumen der Kavität bestimmt werden. 50 55

[0046] Danach wird zur Bestimmung der Porosität eines Schaumes eine beispielsweise rechteckige Probe bekannter Abmessungen des zu prüfenden Schaumstoffes in die Kavität gelegt, die Kavität geschlossen, evakuiert und das Meßsystem erneut wie schon beschrieben mit dem Öl gefüllt. Hierbei wird die Schaumprobe mit Distanzhaltern von den Rändern der Kavität auf Abstand gehalten um zu gewährleisten, dass sich die Poren gut füllen können. Das Eigengewicht der Distanzhalter kann bei der oben beschriebenen Blindmessung mitbestimmt werden. 60

[0047] Aus der Massendifferenz der Blindmessung und der Messung mit einer Probe kann man mit Hilfe der Dichte des Öls die Volumendifferenz und damit das durch die Probe verdrängte Volumen ausrechnen. Dieses ist niedriger, als das Volumen der Probe unter Vernachlässigung seiner Porenstruktur. Aus der Differenz dieser beiden verdrängten Volumina lässt sich das Volumen errechnen, welches die offenen Poren besitzen, die sich an der Oberfläche des Probenkörpers befinden. Aus der Kenntnis der Harzdichte kann man dann die Gewichtszunahme der Probe durch die Aufnahme des Harzes berechnen. 65

[0048] Die erfindungsgemäßen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe und insbesondere die diese Schaumstoffe enthaltenden Schichtwerkstoffe können beispielsweise im Flugzeugbau und zum Bau von Schiffen, Schienenfahrzeugen oder

DE 102 12 235 A 1

Automobilen eingesetzt werden.

Beispiel 1

- 5 [0049] Zu einem Gemisch aus 5000 g Methacrylsäure (50,0 Gew.-Teile), 5000 g Methacrylnitril (50,0 Gew.-Teile) und 17 g (0,17 Gew.-Teile) Allylmethacrylat wurden als Treibmittel 290 g (2,9 Gewichtsteile) Isopropanol und 290 g (2,9 Gewichtsteile) Formamid zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 40 g (0,40 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,6 g (0,036 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g (0,10 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 10,3 g (0,103 Gew.-Teile) Cumylperneodecanoat, 400 g (4,0 Gew.-Teile) Degalan BM 310 (hochmolekulares Polymethylmethacrylat), 0,5 g (0,005 Gew.-Teile) Benzochinon und 16,0 g (0,32 Gew.-Teile) PAT 1037 (Vertrieb: E. und P. Würtz GmbH & Co. KG, Industriegebiet, In der Weide 13+18, 55411 Bingen, Sponheim.) als Trennmittel hinzugefügt.
- 10 [0050] Als Nukleierungsmittel wurde dem Gemisch 5 g SiO_2 -Partikel mit einer Korngröße $< 15 \mu\text{m}$ (Quarzmehl mit dem Markenname Mikrosil® LM300, Vertrieb Euroquarz GmbH, Kirchhellener Allee 53, 46282 Dorsten) hinzugefügt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenisierung gerührt und anschließend bei 18,5 h bei 39°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50 x 50 cm und einer 2,3 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde
- 15 das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25 h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2 h bei 205°C.
- [0051] Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 77 kg/m³ auf. Die Harzaufnahme nach dem oben beschriebenen Verfahren des so erhaltenen Schaumstoffes betrug 0,061 kg/m².
- 20

Beispiel 2

- [0052] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass als Nukleierungsmittel 25 g Mikrosil® LM300 verwendet wurden. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 74 kg/m³ auf.
- 25 [0053] Die Harzaufnahme nach dem oben beschriebenen Verfahren des so erhaltenen Schaumstoffes betrug 0,087 kg/m².

Beispiel 3

- 30 [0054] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass als Nukleierungsmittel 50 g Mikrosil® LM300 verwendet wurden. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 82 kg/m³ auf.
- [0055] Die Harzaufnahme nach dem oben beschriebenen Verfahren des so erhaltenen Schaumstoffes betrug 0,116 kg/m².

Vergleichsbeispiel 1

- 35 [0056] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben mit dem Unterschied, dass kein Nukleierungsmittel verwendet wurde. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 77 kg/m³ auf.
- [0057] Die Harzaufnahme nach dem oben beschriebenen Verfahren des so erhaltenen Schaumstoffes betrug 0,287 kg/m².
- 40

Patentansprüche

- 45 1. Zusammensetzung zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen verringerter Porengröße, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung ein Nukleierungsmittel aufweist.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 0,0001–5 Gew.-% Nukleierungsmittel, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, aufweist.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 0,001–2,5 Gew.-% Nukleierungsmittel, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, aufweist.
- 50 4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 0,01–1 Gew.-% Nukleierungsmittel, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, aufweist.
5. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass als Nukleierungsmittel Quarzmehl verwendet wird.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Quarzmehl eine mittlere Teilchengröße von 1–50 μm besitzt.
- 55 7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass als Nukleierungsmittel Ammoniumpolyphosphat verwendet wird.
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Ammoniumpolyphosphat eine mittlere Teilchengröße von 1–50 μm besitzt.
- 60 9. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass als Nukleierungsmittel Zinksulfid verwendet wird.
10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Zinksulfid eine mittlere Teilchengröße von 1–50 μm besitzt.
11. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass als Nukleierungsmittel eines oder eine Kombination aus mehreren anorganischen Salzen, Polymeren, Polymersalzen bzw. Mineralien verwendet wird, wie beispielsweise Zinksulfid, Ammoniumpolyphosphat oder auch Quarzmehl, ohne auf diese beschränkt zu sein.
- 65 12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die als Nukleierungsmittel verwendete

DE 102 12 235 A 1

Kombination aus einem oder mehreren anorganischen Salzen, Polymeren, Polymersalzen bzw. Mineralien, wie beispielsweise Zinksulfid, Ammoniumpolyphosphat oder auch Quarzmehl, ohne auf diese beschränkt zu sein, eine mittlere Teilchengröße von 1–50 µm besitzt.

13. Zusammensetzung gemäß einem Ansprüche 1–12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ein Antiabsetzmittel enthält.

14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Antiabsetzmittel ein hochmolekulares Polymethylmethacrylat verwendet wird.

15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Antiabsetzmittel ein Aerosil verwendet wird.

16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Antiabsetzmittel Ruß verwendet wird.

17. Zusammensetzung gemäß einem Ansprüche 1–16, dadurch gekennzeichnet, dass als Treibmittel ein aliphatischer Alkohol mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Harnstoff, Monomethyl- oder N,N'-Dimethylharnstoff, oder Formamid eingesetzt wird.

18. Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff erhältlich durch Polymerisieren und Schäumen einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17.

19. Schichtwerkstoff enthaltend eine Schicht eines Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 18.

20. Automobil, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

21. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Fahrgastzelle ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

22. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Dach ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

23. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Fronthaube ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

24. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Chassis ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

25. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die A-B- und/oder C-Säule ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

26. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Spoiler ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

27. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass eines oder mehrere Verkleidungsteile ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

28. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Seitenaufprallschutz ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

29. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Lautsprecherboxen ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

30. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass eines oder mehrere Innenverkleidungsteile ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

31. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Sitzschalen ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

32. Automobil nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Motoraufhängung ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

33. Schienenfahrzeug, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

34. Schienenfahrzeug nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenwände ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

35. Schienenfahrzeug nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass das Dach ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

36. Schienenfahrzeug nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Bodenpaneele ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

37. Schienenfahrzeug nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Sitze ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

38. Schienenfahrzeug nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Frontends ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

39. Schienenfahrzeug nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Drehgestelle ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

40. Schienenfahrzeug nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoßfänger ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

41. Schienenfahrzeug nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Crash Boxen ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

42. Schienenfahrzeug nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Klimaanlagegehäuse ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.

43. Wasserfahrzeug, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

44. Wasserfahrzeug nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass der Rumpf ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.

45. Wasserfahrzeug nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckenaufbauten ganz oder teilweise aus



- einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
46. Wasserfahrzeug nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenwände ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
47. Wasserfahrzeug nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckenkonstruktionen ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
48. Wasserfahrzeug nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Rotorblätter für den Auftrieb (lifting fans) ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
49. Wasserfahrzeug nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwimmbäder ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
50. Wasserfahrzeug nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Schornsteinstrukturen ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
51. Wasserfahrzeug nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Verkleidungsteile ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
52. Wasserfahrzeug nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebseinbettung ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
53. Luftfahrzeug, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.
54. Luftfahrzeug nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass die Luftlandeklappen ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
55. Luftfahrzeug nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass die Fahrwerksklappen ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
56. Luftfahrzeug nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitwerke ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
57. Luftfahrzeug nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass Verkleidungselemente ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
58. Luftfahrzeug nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass die Spoiler ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
59. Luftfahrzeug nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass die Flügelstrukturen ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
60. Luftfahrzeug nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass die Rumpfstrukturen ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
61. Luftfahrzeug nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass die Rotorblätter ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 bestehen.
62. Rohr, mehrreckig oder rund, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.
63. Antenne, dadurch gekennzeichnet, dass sie teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß Anspruch 18 besteht.
64. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzungen Flammenschutzmittel enthalten.